Методы контроля и анализа веществ

Металлургия черных металлов

Автор курса: доц. Моргунов С.О.

Кафедра электрометаллургии

Рекомендуемая литература (основная и дополнительная)

- 1. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006г. – 352с.
- 2. Золотов Ю.А., Фадеева В.И., Барбалат Ю.А., Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: Выс.шк., 2004г – 412с.
- 3. Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. М.: Изд. «Высшая школа», 2009г. – 413с.
- 4. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Выс. школа, 2007г – 444с
- 5. Хаханина Т.И., Никитина Н.Г. Аналитическая химия. М.: Издательство Юрайт, Высшее образование, 2010г – 278с.
- 6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. М.: Высшая школа, 2008г. – 615с.
- 7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 2.Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Высшая школа, 2008г. – 559с.
- 8. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы Разделения. М.: Высшая школа, 2004г. – 361с.
- 8. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа. М.: Высшая школа, 2004г. – 503с.

История развития аналитической химии

- 14 век, Франция – отработан метод определения серебра и золота, основанный на плавлении в присутствии восстановителя и металла –растворителя (свинца).

- 17 век, Англия, - Роберт Бойль ввел термин «химический анализ». Использовал растительные экстракты (лакмус, фиалка) для определения кислотности и щелочности растворов. Определял состав осадков по форме кристалликов.

- 18 век . Открытие кислорода и водорода. (Дж. Пристли, К. Шееле, Дж. Блэк).
- Т. Бергман, провел различие между качественным и количественным анализом. Установил влияние углерода и фосфора на свойства железа.

- 19 век. А.Л. Лувуазье. Кислородная теория горения, закон сохранения веществ. Различие между элементами и соединениями.
- И.В. Рихтер – основание законов стехиометрии.
- В. Оствальд – теория химических взаимодействий. Основы электролитической дисоциации, учение о химическом равновесии.

Методы аналитической химии

- **Химический состав вещества** - совокупность компонентов, из которых состоит вещество .
- Примечание - Под компонентом понимают химический элемент, химическое соединение, радикал, изотоп, функциональную группу, группу, класс веществ, обладающих разными свойствами и т.д.

В зависимости от цели различают
качественный и ***количественный*** **анализ**.

Качественный анализ - обнаружение (идентификация) компонентов анализируемого образца — атомов, ионов, молекул.

Количественный анализ - определение масс, концентраций (содержаний) или количественных соотношений компонентов анализируемого объекта.

Методы аналитической химии

В зависимости от того, какие компоненты нужно обнаружить или определить, различают анализ **элементный**, **изотопный**, **молекулярный**, **фазовый.**

Элементный анализ служит для качественного обнаружения и количественного определения элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, входящих в состав пробы анализируемого вещества, без учёта видов связи в нём или структуры

Изотопный состав контролируют, например, при разработке и получении некоторых специальных сплавов для атомной промышленности.

Молекулярный анализ проводят большей частью при газовом анализе или определении органических веществ.

Фазовый анализ, учитывающий химическое и структурное состояние элементов в пробе, проводят при определении неметаллических включений, интерметаллических и других дисперсных фаз в металлах, определении структурных составляющих в чёрных сплавах (мартенсит, аустенит), определении минералогического состава руд, концентратов,5 шлаков и т.д.

Методы аналитической химии

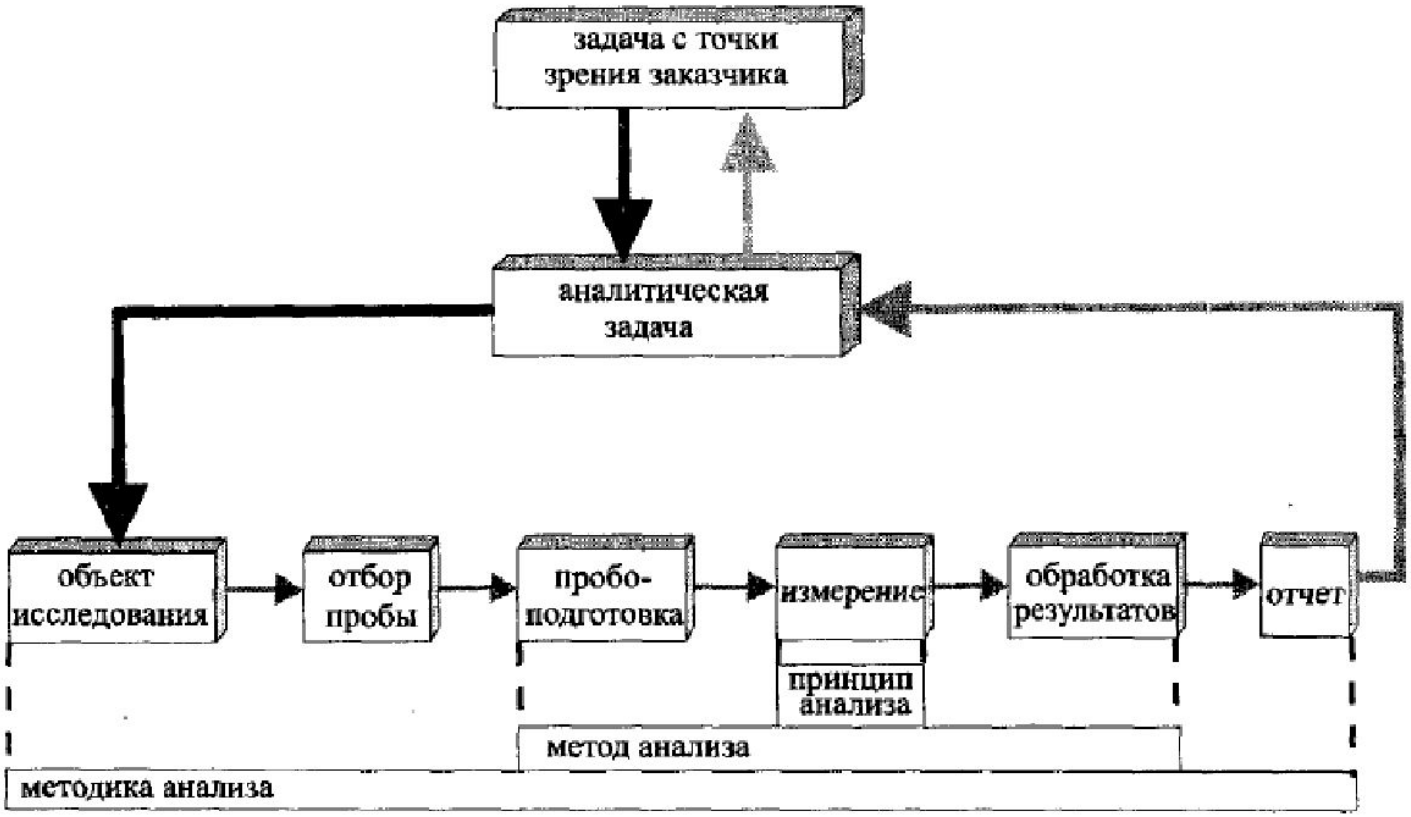
П**ринцип анализа вещества-** физическое явление или эффект, положенный в основу метода анализа вещества .

Метод анализа вещества - способ получения информации о химическом составе вещества объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества

В настоящее время разработано несколько тысяч методов анализа. Наиболее общим образом их можно подразделить на ***химические***, ***физические*** и ***физико-химические.***

Методика анализа вещества -Документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества с установленными характеристиками погрешности или – для методик качественного анализа - установленной достоверностью.

Методы аналитической химии



Методы аналитической химии

- **Химические методы** основаны на проведении химических реакций между определяемым веществом и веществом-реагентом. Идентификация вещества в качественном анализе проводится по возможности протекания реакции с данным реагентом, а количественный анализ - по количеству вещества реагента, пошедшего на реакцию.
- **Физические методы** основаны на регистрации какого-либо физического параметра, связанного с наличием или количеством определяемого вещества в анализируемом объекте (спектральной характеристики, электродного потенциала, тока растворения и др.)
- **Физико-химические методы** являются комбинацией физических и химических методов. *Поскольку физические свойства удобнее всего измерять с помощью физических приборов, то физико-химический анализ проводят на различных приборах и называют приборным или инструментальным.*

Методы аналитической химии

- **Аналитические признаки** – свойства анализируемого вещества, или продуктов его превращения, позволяющие судить о наличии в нем тех или иных компонентов.
- **Аналитическая реакция** – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

Гравиметрия

- **Гравиметрический анализ** заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании.
- Это абсолютный (безэталонный) метод.
- Аналитический сигнал – масса.

- Этапы гравиметрического анализа:
- - Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество. Оно называется ***осаждаемой формой***.
- - Отделение осадка от надосадочной жидкости.
- - Высушивание осадка от остатков жидкости или его термическое превращение в более подходящую форму для взвешивания – ***гравиметрическую форму***.
- - взвешивание гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор с учетом числа молей a и b

$$F = \frac{a}{b}\,\frac{\text{молекулярная масса определяемого вещества}}{\text{молекулярная масса гравиметрической формы}}$$

Гравиметрия

- Требования к осаждаемой форме:
- - осадок должен быть практически нерастворим. Концентрация в растворе после осаждения не более **10^{-6} М**
- - осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора.
- Осадок должен содержать минимальное количество примесей

Гравиметрия

- Требования к гравиметрической форме :
- - гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.
- - соединение должно быть устойчивым.
- - значение гравиметрического фактора должно быть невелико.

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	*F*
Cl	AgCl	$M_{Cl}/M_{AgCl} = 0{,}2474$
Ba	$BaSO_4$	$M_{Ba}/M_{BaSO_4} = 0{,}5884$
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$M_{SO_4^{2-}}/M_{BaSO_4} = 0{,}4116$
S	$BaSO_4$	$M_S/M_{BaSO_4} = 0{,}1374$
Fe	Fe_2O_3	$2M_{Fe}/M_{Fe_2O_3} = 0{,}6994$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$2M_{Fe_3O_4}/3M_{Fe_2O_3} = 0{,}9666$
Mg	$Mg_2P_2O_7$	$2M_{Mg}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0{,}2184$
MgO	$Mg_2P_2O_7$	$2M_{MgO}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0{,}3622$
P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	$M_{P_2O_5}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0{,}6378$
Ni	$NiC_8H_{14}N_4O_4$ (диметилглиоксимат никеля, $Ni(Dm)_2$)	$M_{Ni}/M_{Ni(Dm)_2} = 0{,}2032$

Гравиметрия

- Источники загрязнения осадков

- 1. При ***совместном осаждении*** разных ионов (например, гидроксид железа (III) и алюминия)
- 2. При ***последующем осаждении***, когда примесные ионы осаждаются спустя некоторое время на частицах определяемого осадка.
- 3. ***Соосаждение*** – загрязнение осадка веществами, которые при условиях осаждения должны были оставаться в растворе. Причиной этого могут быть *адсорбция* и *абсорбция*.

- ***Адсорбция*** *зависит от общей площади поверхности осадка, концентрации загрязняющих веществ в растворе, температуры.*

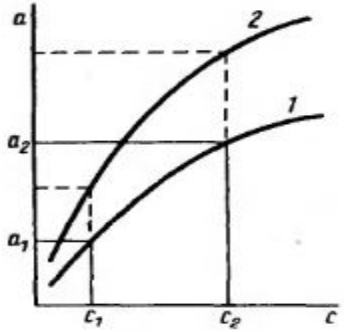


Рис. 9.6. Изотермы адсорбции при 80 °С (кривая *1*) и 20 °С (кривая *2*)

Гравиметрия

- ***Окклюзия*** – захват посторонних ионов в процессе образования осадка.
- Количество и вид загрязняющих веществ зависят от скорости формирования осадка, порядка сливания растворов. Это основной источник загрязнения осадков.

- ***Образование твердых растворов*** (изоморфизм) – замещение в кристаллической решетке осадка ионов определяемого элемента примесными ионами
- Например, изоморфно могут осаждаться ионы **Zn^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}**

Гравиметрия

- Примеры неорганических осадителей

Осадитель	Определяемое вещество	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
NH_3 (водн.)	Al(III), Fe(III), Sc(III), Sn(IV)	$M_nO_m \cdot xH_2O$	M_nO_m
H_2SO_4	Ba(II), Pb(II), Sr(II)	MSO_4	MSO_4
HCl	Ag(I)	AgCl	AgCl
HNO_3	Sn(IV)	$SnO_2 \cdot xH_2O$	SnO_2
$(NH_4)_2C_2O_4$	Ca(II), Th(IV)	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	CaO
		$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	ThO_2
$(NH_4)_2HPO_4$	Mg(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II),	$MNH_4PO_4 \cdot xH_2O$	$M_2P_2O_7$
	Bi(III)	$BiPO_4$	$BiPO_4$
$BaCl_2$	SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$
$MgCl_2(NH_3, NH_4Cl)$	PO_4^{3-}	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$

Гравиметрия

- **Методы отгонки**
- В этих методах часть анализируемого объекта должна быть летучей или превращаться в летучую в процессе химической реакции.
- Прямые методы- измеряют массу летучего соединения.
- Косвенные – измеряют массу остатка (например, измерение влажности материалов)

Титриметрические методы

- Титрование – процесс прибавления небольшими порциями стандартного раствора реагента, называемого ***титрантом***, к анализируемому раствору до момента, когда титрант и анализируемое вещество провзаимодействуют в эквивалентных количествах.

- *Эквивалент кислоты или основания* – условная частица вещества, высвобождающая один ион водорода или соединяется с ним.

- *Эквивалент окислителя или восстановителя* - условная частица вещества, присоединяющая или отдающая один электрон.

- Вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах
- $\mathbf{n_1=n_2}$
- **или** $\mathbf{c_1V_1 = c_2V_2}$ где с – молярная концентрация эквивалена

  V - объем раствора вещества.

Титриметрические методы

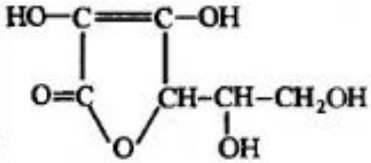
- Масса вещества определяется с учетом его молекулярной массы

$$m_2 = c_2 M V_0 \cdot 10^{-3}.$$

- Реакция заканчивается при достижении точки стехиометричности или точки эквивалентности (ТЭ)

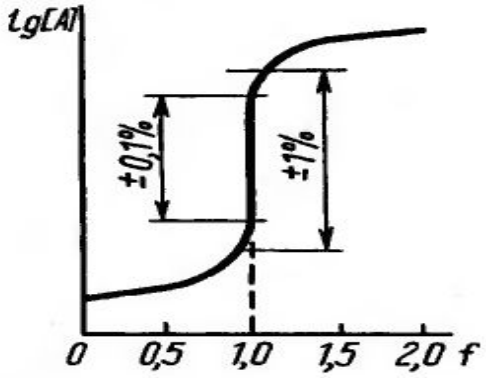
Титриметрические методы

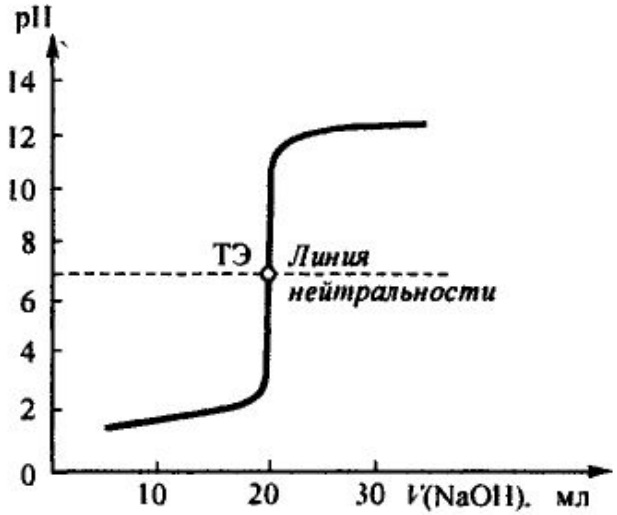
- Классификация титриметрических методов

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$	Ацидиметрия (H_3O^+)	HCl
	Алкалиметрия (OH^-)	$NaOH$, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Перманганатометрия	$KMnO_4$
	Иодометрия	I_2
	Дихроматометрия	$K_2Cr_2O_7$
	Броматометрия	$KBrO_3$
	Иодатометрия	KIO_3
	Цериметрия	$Ce(SO_4)_2$
	Ванадатометрия	NH_4VO_3
	Титанометрия	$TiCl_3$
	Хромометрия	$CrCl_2$
	Аскорбинометрия	
Комплексометрическое $M + L = ML$	Меркуриметрия	$Hg(NO_3)_2$
	Комплексонометрия	ЭДТА
Осадительное $M + X = MX\downarrow$ (тв.)	Аргентометрия	$AgNO_3$
	Меркурометрия	$Hg_2(NO_3)_2$

Титриметрические методы

- Кривые титрования





По оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта $V_Т$ или степень оттитрованности f, т. е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества $n_Т$ к исходному количеству n_0. Поскольку $c_Т V_Т = n_Т$ и $n_0 = c_0 V_0 = c_Т V_{ТЭ}$, получаем

$$f = \frac{n_Т}{n_0} = \frac{c_Т V_Т}{c_0 V_0} = \frac{c_Т V_Т}{c_Т V_{ТЭ}} = \frac{V_Т}{V_{ТЭ}},$$

а при $c_0 = c_Т$

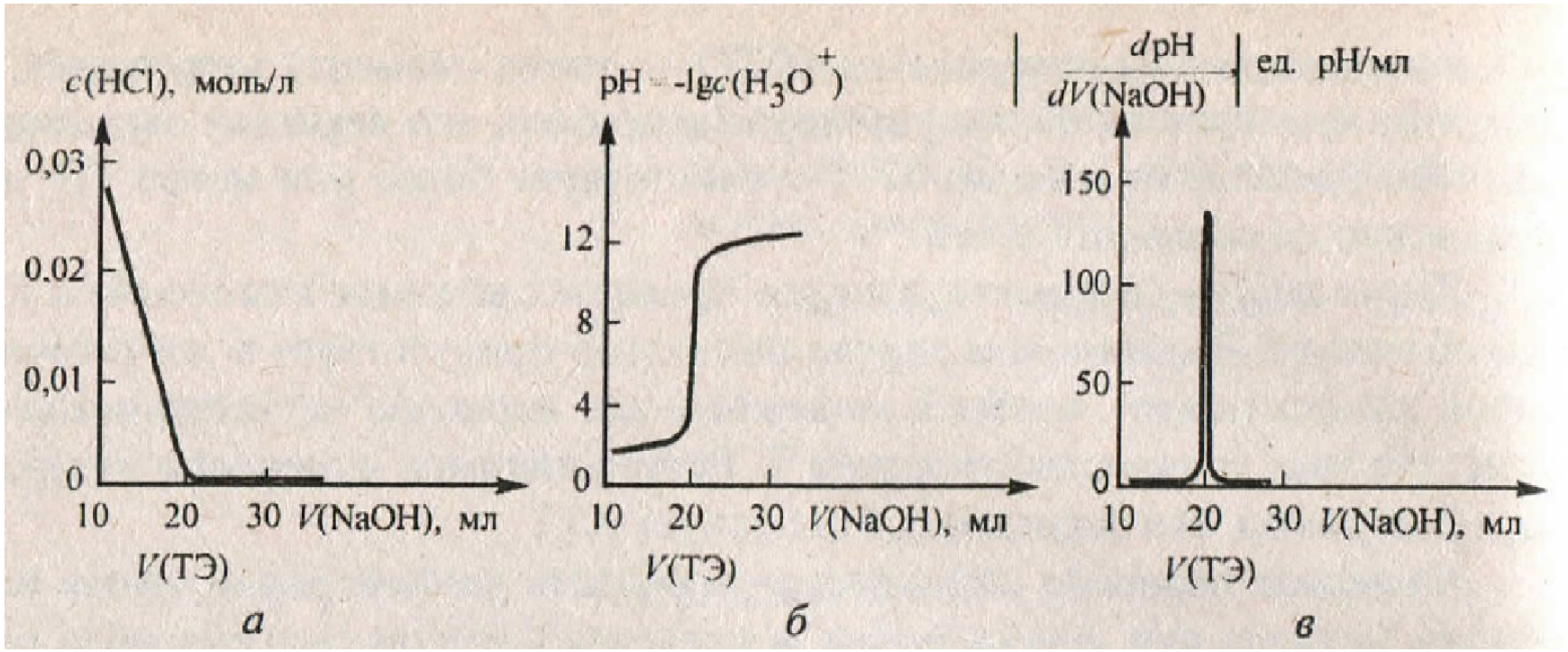
$$f = \frac{V_Т}{V_0},$$

где $V_Т$ — объем титранта, добавленный к данному моменту титрования; V_0 — исходный объем титруемого вещества; $V_{ТЭ}$ — объем титранта, добавленный к моменту эквивалентности; c_0 и $c_Т$ — молярные концентрации эквивалентов (или нормальные концентрации) титруемого вещества и титранта.

Степень оттитрованности иногда выражается в процентах. Очевидно, что до ТЭ $f < 1$ (< 100%), за ТЭ $f > 1$ (> 100%), в ТЭ $f = 1$ (100%).

Титриметрические методы

- Кривые титрования



а — линейная кривая титрования; *б* — логарифмическая кривая титрования; *в* — дифференциальная кривая титрования

Титриметрические методы

- Реакция титрования должна отвечать требованиям:
- 1. Быть строго стехиометрической
- 2. Протекать быстро
- 3. Иметь большую константу равновесия
- 4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl; \qquad K_s^0(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-14}; \quad K = 5,6 \cdot 10^{13};$$

$$Pb^{2+} + Cl^- \rightarrow PbCl_2; \qquad K_s^0(PbCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}; \quad K = 6,3 \cdot 10^{4}.$$

- Экспериментально конец титрования определяют по изменению цвета индикатора или физико-химического свойства раствора. Эта точка называется конечной точкой титрования (КТТ)

Титриметрические методы

- Требования к стандартным веществам:
- 1. Состав соединения должен соответствовать химической формуле.
- 2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре.
- 3. Вещество, по возможности, должно иметь большую молекулярную массу для уменьшения погрешности взвешивания.

Титриметрические методы

- Способы выражения концентрации в титрометрическом анализе.
- ***Молярная концентрация* с(А) —** количество растворенного вещества А в молях, содержащееся в одном литре раствора

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(A)V(A)}$$

- n(A) – количество растворенного вещества А, моль
- V(A) – объем раствора, л
- m (A) – масса растворенного вещества А, г
- M(A)- молярная масса растворенного вещества А, г/моль
- ***Молярная концентрация эквивалента с(1/z А),*** или ***нормальность*** (старое название),— количество растворенного вещества А в молях, соответствующее эквиваленту А, содержащееся в одном литре раствора

$$c(\tfrac{1}{z}A) = \frac{n(\tfrac{1}{z}A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(\tfrac{1}{z}A)V(A)}$$

- 1/z – фактор эквивалентности
- n(1/zA) — количество вещества, равное эквиваленту А в растворе, моль;
- M(1/zA)— молярная масса эквивалента растворенного вещества А, г/моль.

Титриметрические методы

- Способы выражения концентрации в титрометрическом анализе.

- **Титр T(A)** растворенного вещества A — это масса растворенного вещества A, содержащаяся в одном миллилитре раствора.
- Иногда обозначается t(A)

- T(A)=m(A)/V(A)=c(1/zA)M(1/zA)/1000

- ***Титр раствора по определяемому веществу X***, или титриметрический фактор пересчета t(T/X) – масса титруемого вещества X, взаимодействующая с одним миллилитром титранта T

$$t(T/X) = \frac{T(T)M(\tfrac{1}{z}X)}{M(\tfrac{1}{z}T)} = \frac{c(\tfrac{1}{z}T)M(\tfrac{1}{z}X)}{1000}$$

Титриметрические методы

Виды титрования:

Прямое титрование – определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором.

$$n(\tfrac{1}{z}\mathrm{X}) = n(\tfrac{1}{z}\mathrm{T}),$$

$$c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})V(\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{T})V(\mathrm{T}),$$

$$c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{T})V(\mathrm{T})/V(\mathrm{X}), \quad \mathrm{T}(\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})\,M(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})/1000,$$

$$m(\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})M(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})V_{\text{к}} = \mathrm{T}(\mathrm{X})V'_{\text{к}},$$

где все обозначения соответствуют принятым ранее, причем объем мерной колбы $V_{\text{к}}$ измеряется в литрах, а объем той же мерной колбы $V'_{\text{к}}$ — в миллилитрах: $V'_{\text{к}} = 1000V_{\text{к}}$.

Титриметрические методы

Виды титрования:

Обратное титрование – титрование непрореагировавшего вещества, которое добавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

Схема обратного титрования:

$$X + T_1 = \text{Продукты реакции},$$
$$\underset{\text{избыток}}{T_1} + T_2 = \text{Продукты реакции}.$$

$$n(\tfrac{1}{z}T_1) = n(\tfrac{1}{z}X) + n(\tfrac{1}{z}T_2),$$
$$c(\tfrac{1}{z}T_1)V(T_1) = c(\tfrac{1}{z}X)V(X) + c(\tfrac{1}{z}T_2)V(T_2),$$
$$c(\tfrac{1}{z}X) = [c(\tfrac{1}{z}T_1)V(T_1) - c(\tfrac{1}{z}T_2)V(T_2)]/V(X).$$

Пример:
Определение кальция в карбонате кальция методом обратного титрования

$$\underset{X}{CaCO_3} + \underset{T1}{2HCl} \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Остаток T1}}{HCl} + \underset{T2}{NaOH} \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$n(HCl) = n(\tfrac{1}{2}Ca^{2+}) + n(NaOH),$$
$$n(\tfrac{1}{2}Ca^{2+}) = n(HCl) - n(NaOH),$$
$$n(\tfrac{1}{2}Ca^{2+}) = c(HCl)V(HCl) - c(NaOH)V(NaOH).$$

Титриметрические методы

- Виды титрования
- **Косвенное титрование (заместительное титрование)** – титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом, а определяется косвенно в ходе стехиометрической реакции с образованием вещества, которое реагирует с титрантом.

$$\mathrm{X} + \underset{\text{избыток}}{\mathrm{A}} = \underset{\text{заместитель}}{\mathrm{B}}$$

Образовавшийся заместитель B оттитровывают стандартным раствором титранта T:

$$\mathrm{B} + \mathrm{T} = \mathrm{D}$$

$$n(\tfrac{1}{z}\mathrm{X}) = n(\tfrac{1}{z}\mathrm{B}) = n(\tfrac{1}{z}\mathrm{T}),$$

$$c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})V(\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{T})V(\mathrm{T}),$$

$$c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{T})V(\mathrm{T})/V(\mathrm{X}), \quad T(\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})\,M(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})/1000,$$

$$m(\mathrm{X}) = c(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})M(\tfrac{1}{z}\mathrm{X})V_{\text{к}} = T(\mathrm{X})V'_{\text{к}},$$

Титриметрические методы

- Виды титрования
- **Пример косвенного титрования**.
- Определение нитратов
- 1) $NaNO_3+4Zn+7NaOH+6H_2O \rightarrow NH_3 \uparrow + 4\ Na_2[Zn(OH)4]$
- X B

- 2) $NH_3 + HCl = NH_4Cl$
- B T D

- 3) $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

$$n(NaNO_3) = n(NH_3),$$
$$n(HCl) = n(NH_3) + n(NaOH),$$
$$n(HCl) = n(NaNO_3) + n(NaOH),$$
$$n(NaNO_3) = n(HCl) - n(NaOH),$$
$$c(NaNO_3)V(NaNO_3) = c(HCl)V(HCl) - c(NaOH)V(NaOH),$$
$$c(NaNO_3) = [c(HCl)V(HCl) - c(NaOH)V(NaOH)]/V(NaOH).$$

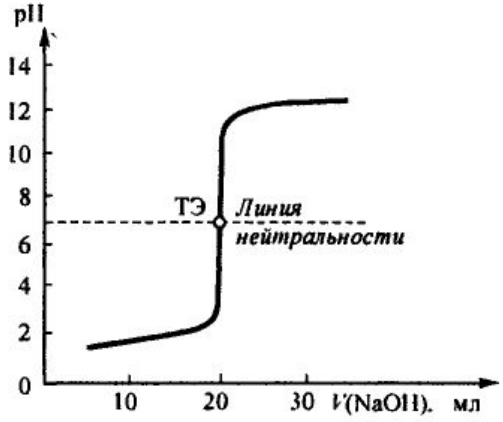
Титриметрические методы

- . **Кислотно-основное титрование**
- $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
- (*С учетом образования иона гидроксония* $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$)
- $K = [H^+] \cdot [OH^-]/[H_2O]$
- K для воды $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ при 25 °С (справочная величина).
- Из-за малой степени диссоциации воды концентрацию недиссоцоированной воды принимаем равной ее количеству. В 1 литре воды 1000/18 =55,6 моль
- $1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}6$ моль/л $= [H^+] \cdot [OH^-]$
- $10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$
- $pH = -\lg[H^+]$
-
- $pOH = -\lg[OH^-]$
- $pH + pOH = 14$
- В зависимости от pH растворы делят на нейтральные, кислые и щелочные. При pH=7 раствор нейтральный, при pH<7 - кислый, при pH>7 - щелочной.

Титриметрические методы

- В водных растворах кислотно-основное титрование – это реакция нейтрализации:
- $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$
- В зависимости от титранта метод кислотно-основного титрования подразделяют на ***ацидиметрию***, если титрантом является раствор кислоты, ***и алкалиметрию***, если титрантом является раствор основания.
- При титровании ***сильной*** кислоты ***сильным*** основанием в точке эквивалентности среда раствора нейтральная.

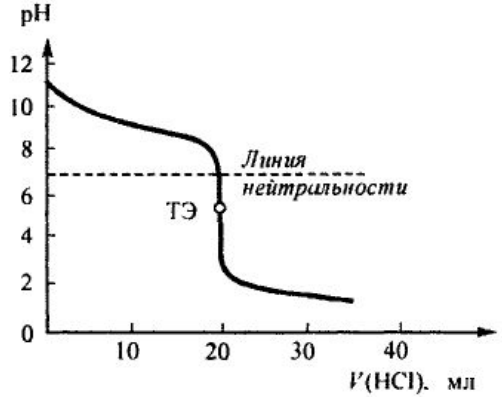
- $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$



Титриметрические методы

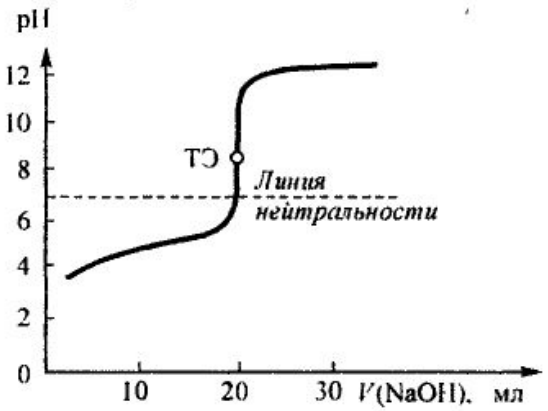
- При титровании **слабого** основания **сильной** кислотой в ТЭ среда слабокислая.

- $NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$



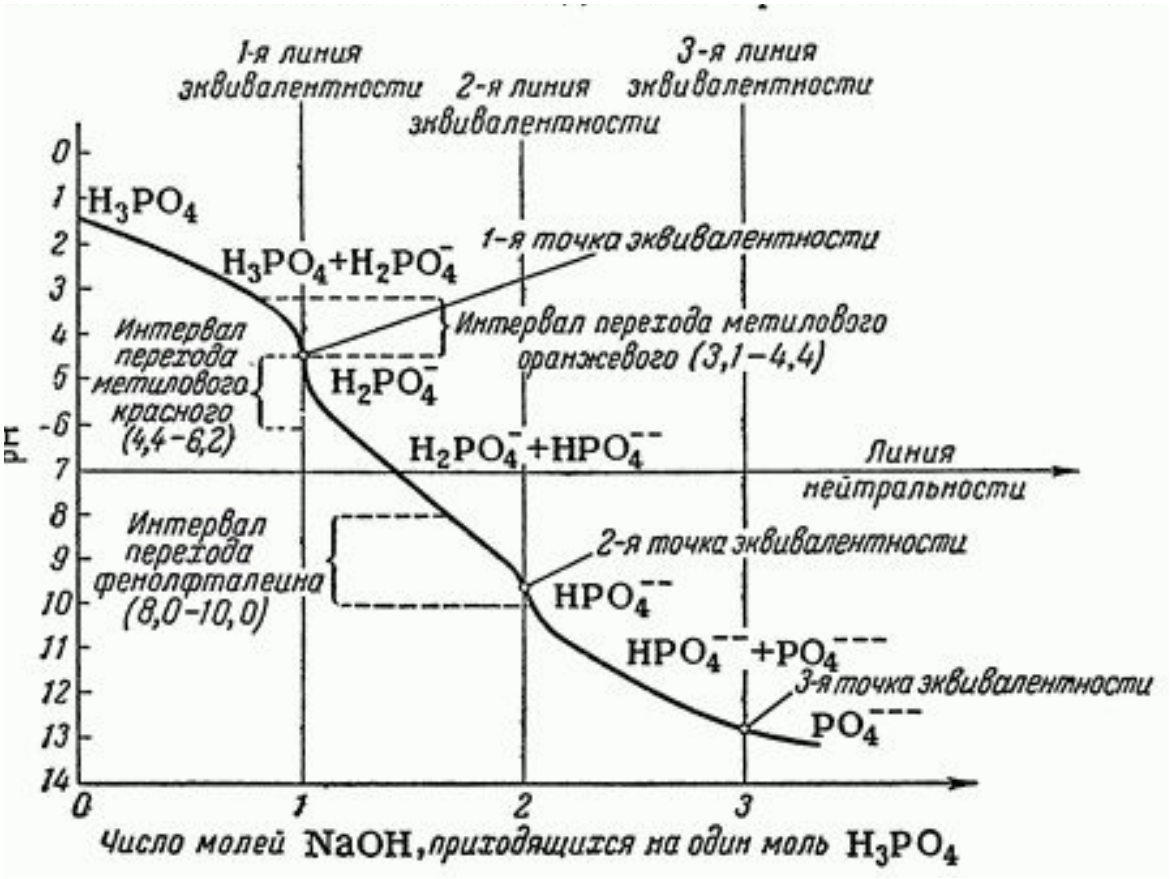
- При титровании **слабой** кислоты **сильным** основанием среда слабощелочная

- $CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$



Титриметрические методы

- Титрование многоосновных кислот



Константы электролитической диссоциации

К1 = $1{,}1*10^{-2}$
К2= $2{,}0*10^{-7}$
К3 = $3{,}6*10^{-13}$

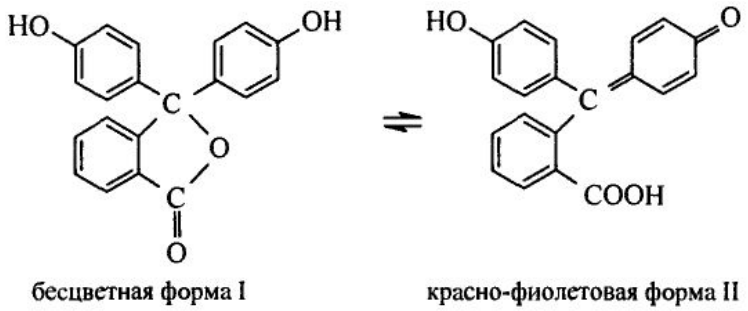
Титриметрические методы

- Индикаторами называются вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от pH среды. По своей химической природе индикаторы представляют собой с л а б ы е кислоты HInd или с л а б ы е основания IndOH, у которых молекулярная и ионная формы имеют различную окраску (***ионная теория кислотно-основных*** индикаторов)
- Индикаторы кислотно-основного титрования должны отвечать требованиям.
- 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
- 2) Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
- 3) Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения pH раствора.
- 4) Индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.
- 5) Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Титриметрические методы

- ***Хромофорная терия кислотно-основных*** индикаторов:
- наличие окраски кислотно-основных индикаторов, являющихся органическими соединениями, обусловлено присутствием в молекулах индикаторов хромофорных групп, или хромо-форов.
- В роли хромофорных групп могут выступать группировки
- –N=N–, =C=S, –N=O, —N=N→O—

фенолфталеин



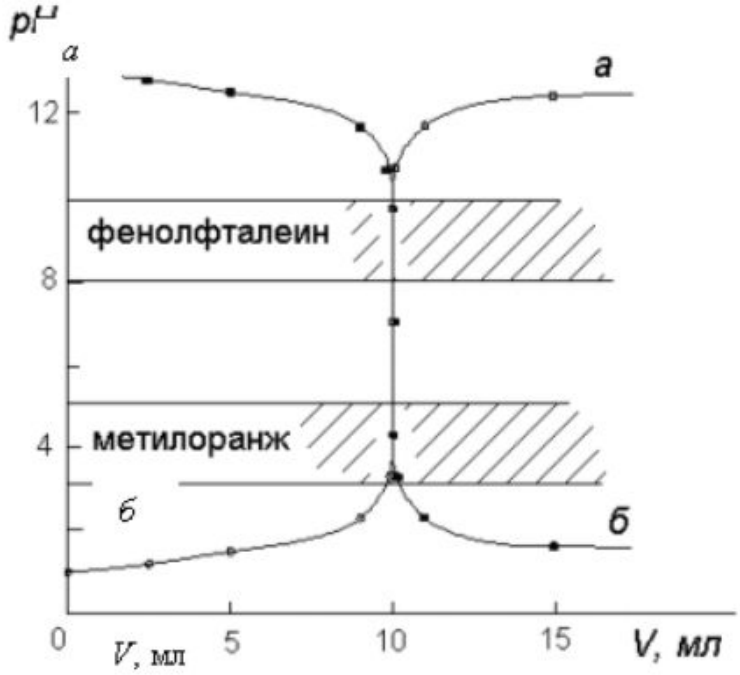
метиловый оранжевый

Титриметрические методы

- **ВЫБОР ИНДИКАТОРА ПО ПРОДУКТАМ РЕАКЦИИ**
-
- В случае экспрессного анализа, когда нет возможности провести титрование стандартного образца и построить кривую титрования, чтобы максимально точно подобрать индикатор, его выбирают по продуктам реакции. Это более быстрый, но менее точный способ выбора индикатора.
- $H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H2O$
-
- Продуктами данной реакции являются вода (pH = 7) и гидролизующаяся соль сильного основания и слабой кислоты, гидролиз которой идет по аниону. Следовательно, в точке эквивалентности pH > 7.
- Значит, в данном случае подойдет индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в щелочной среде (например, фенолфталеин).

Титриметрические методы

- ВЫБОР ИНДИКАТОРА ПО КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ



Кривые титрования:
а - кривая титрования 10,0 мл 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH;
б - кривая титрования 10,0 мл 0,1 М NaOH раствором 0,1 М HCl

Титриметрические методы

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Кислая среда/щелочная среда	ΔpH	pT
фенолфталеин	бесцветный/малиновый	8,0-10,0	9,0
метилоранж	красный/желтый	3,0 - 4,4	4,0
лакмус	красный/синий	5,0 - 8,0	7,0

Титрование	Точка эквивалентности	Индикатор
сильного основания сильной кислотой или наоборот	в нейтральной среде	фенолфталеин или любой другой индикатор
слабого основания сильной кислотой	в кислой среде	метилоранж
слабой кислоты сильным основанием	в щелочной среде	фенолфталеин

Титриметрические методы

Индикатор	Область перехода pH	pK_a ($I = 0$)	Изменение окраски
Метиловый фиолетовый	0—1,8	—	Желтая — фиолетовая
Тимоловый синий	1,2—2,8	1,65	Красная — желтая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	3,36	Красная — желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9—5,4	4,90	Желтая — синяя
Метиловый красный	4,4—6,2	5,00	Красная — желтая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	7,3	Желтая — синяя
Феноловый красный	6,4—8,2	8,00	Желтая — красная
Тимоловый синий	8,0—9,6	9,20	Желтая — синяя
Фенолфталеин	8,2—9,8	9,53	Бесцветная — красная
Тимолфталеин	9,3—10,5	9,6	Бесцветная — синяя
Ализариновый желтый	9,7—10,8	—	Желтая — красная

Титриметрические методы

- **Комплексонометрическое титрование**
- Комплексонометрическое титрование основано на взаимодействии ионов металлов с полиаминкарбоновыми кислотами. Наиболее часто используется двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)
- КТТ определяется как визуально, так и инструментально.
- Визуально – с применением металлоиндикаторов
-

Ион	Индикатор	$pH_{опт}$	Изменение окраски
Mg^{2+}	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая — серая
	Метилтимоловый синий	*11,5—12,5*	*Синяя — серая*
	Эриохромовый черный Т	8—10	Винно-красная — синяя
Ca^{2+}	Арсеназо I	10	Фиолетовая — оранжевая
	Крезолфталексон	10—11	Пурпурная — розовая
	Мурексид	12—13	Красная — сине-фиолетовая
Cu^{2+}	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5— 6,5	Синяя — желтая
	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая — желтая
Fe^{3+}	Ксиленоловый оранжевый	1—2	Красно-фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2—3	Синяя — желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5—3	Фиолетовая — желтая
	Тайрон	2—3	Синяя — желтая

Титриметрические методы

- **Окислительно-восстановительное титрование**
- В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования.

- **Способы обнаружения конца титрования**
- **-** исчезновение или появление окраски титранта или определяемого вещества
- - использование окислительно-восстановительных или специфических индикаторов.
- -инструментальные методы (электрических измерение потенциалов)

Титриметрические методы

- **Окислительно-восстановительное титрование**

Метод (титрант)	Первичное стандартное вещество	Реакция	Эквивалент	Индикатор
Перманганатометрия ($KMnO_4$)		$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	$1/5 KMnO_4$	$KMnO_4$
	$Na_2C_2O_4$	$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$	$1/2 Na_2C_2O_4$	
	$K_4Fe(CN)_6$	$Fe(CN)_6^{4-} - e = Fe(CN)_6^{3-}$	$K_4Fe(CN)_6$	
	As_2O_3	$H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$	$1/4 As_2O_3$	
	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (соль Мора)	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	
	$Fe(Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2)$	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	Fe	
Иодометрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)		$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	Крахмал
	I_2	$I_2 + 2e = 2I^-$	$1/2 I_2$	
	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$1/6 K_2Cr_2O_7$	
	KIO_3	$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$ $(3I_2 = IO_3^-)$	$1/6 KIO_3$	
	$KBrO_3$	$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	$1/6 KBrO_3$	
	$K_3Fe(CN)_6$	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	$K_3Fe(CN)_6$	
Дихроматометрия ($K_2Cr_2O_7$)		$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$1/6 K_2Cr_2O_7$	Дифениламин и другие редокс-индикаторы
Броматометрия ($KBrO_3$)		$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	$1/6 KBrO_3$	Метиловый оранжевый, нейтральный красный, хинолиновый желтый и др.
Цериметрия (CeO_2)		$Ce(IV) + e = Ce(III)$	Ce(IV)	Комплекс Fe(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) и производными 1,10-фенантролина
	$Na_2C_2O_4$	$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$	$1/2 Na_2C_2O_4$	
	As_2O_3	$H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$	$1/4 As_2O_3$	